

527, 47

PCT

11 MAR 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/025738 A1

(51) 国際特許分類: H01L 31/08, 31/042, H01M 14/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011741

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-267509 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 Tokyo (JP). ソニーインターナショナル (ヨーロッパ) ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテルハフツング (SONY INTERNATIONAL (EUROPE) G.M.B.H.)

[DE/DE]; D-10785 ベルリン ケンパーブラッツ 1 Berlin (DE).

(72) 発明者; および

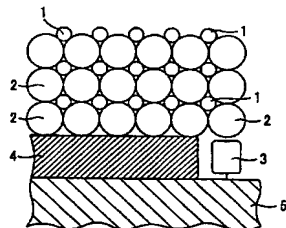
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎本 正 (ENOMOTO, Masashi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). フォスマイヤー トビアス (VOSS-MEYER, Tobias) [DE/DE]; D-70327 シュトゥットガルト ハイムリッヒ-ヘルツ-ストラッセ 1, ソニーインターナショナル (ヨーロッパ) ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテルハフツング アドバンスト・テクノロジーセンター・シュトゥットガルト内 Stuttgart (DE).

(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町一丁目 1 番 7 号 大和生命ビル 11 階 Tokyo (JP).

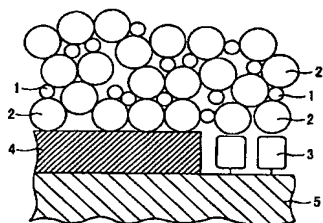
[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, LIGHT SENSOR AND SOLAR CELL

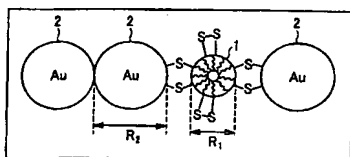
(54) 発明の名称: 光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池



A



B



C

(57) Abstract: A photoelectric conversion element for use in light sensors and solar cells. In particular, a photoelectric conversion element comprising a photoelectric conversion layer composed of an assembly of light-absorbing dendrimer structures (1) acting as an electron donor and metal fine particles (2) acting as an electron acceptor wherein the two components (1) and (2) have chemical affinity to each other so as to form the layer in a self-assembly fashion. In this photoelectric conversion element, the light-absorbing substance consists of dendrimer structures, so that electrons having been excited by light absorption undergo long-distance electron transfer via molecular chains and can reach the metal fine particles (2) acting as an electron acceptor. The electrons are quickly led outside as electric current through contact between metal fine particles and/or between metal fine particles and electrode.

(57) 要約: 本発明は、光センサや太陽電池に用いられる光電変換素子であり、電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体 (1) と、電子受容体として働く金属微粒子 (2) との集合体からなる光電変換層を両者に化学的親和性をもたせることで、自己集合的に形成させる。この光電変換素子は、光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって励起された電子が分子鎖を介して長距離の電子移動を起こし、電子受容体として働く金属微粒子 (2) にまで到達できる。電子は、金属微粒子同士又は/及び前記金属微粒子と電極との接触を通じて、すみやかに外部へ電流として導き出される。

WO 2004/025738 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池

## 技術分野

本発明は、光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池に関する。

本出願は、日本国において2002年9月13日に出願された日本特許出願番号2002-267509を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照することにより、本出願に援用される。

## 背景技術

光電変換素子は、光センサや太陽電池の主要部分を構成する。光源変換素子を備えた光センサとして、ケイ素SiやゲルマニウムGeなどの無機半導体材料を用いた半導体光センサが最もよく知られている。これらの半導体材料では、半導体のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光子が吸収されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が発生する。半導体光センサは、光吸収に伴う電荷キャリア濃度の変化を電気的特性、例えば抵抗値の変化として検出するものである。

半導体光センサは、バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光子にはすべて応答するので、特定の波長の光にのみ応答する選択性をもたせるには、光学フィルタ等の補助手段が必要になる。

特定の波長の光に対する選択性をセンサ自身にもたせ得るものとして、有機材料、例えば有機色素を用いた光センサも知られている。例えば、有機薄膜を用いた光電変換素子は、基板上に有機分子を蒸着又は塗布することで形成され、原理的に大きな出力電圧が期待されるため、これまで光センサ等の用途に向け開発されてきた。

しかし、有機薄膜の形成が困難であるため、センサの作製が難しく、作製されたセンサの感度も十分ではない。さらに、そのような膜においては色素同士が近接して存在しているため、エキシマを生成して失活するなど、色素同士の相互作用による消光が生じ、入射した光子が有効に利用できないという問題点がある。さらに、有機薄膜は内部抵抗が大きいため、大きな電流を取り出すことができないという問題点もある。

太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置の1種である。太陽電池は、化石燃料に代わるエネルギー源として注目され、半導体のp-n接合を利用する太陽電池や、酸化チタン $\text{TiO}_2$ などの半導体層に吸着された色素の光増感作用を利用する色素増感型太陽電池等が知られている。

従来提供されている太陽電池は、製造コストの高さ、光電変換効率の低さなど改善すべき点が多い。

光電変換素子を効果的に動作させる上で最も重要な点は、光エネルギーを吸収して生じた電子と陽イオン又は正孔をいかに効率よく分離するかということと、分離された電荷キャリアをいかにすみやかに外部へ電流として取り出すかということである。

そのような観点からいま最も注目されている物質の一つに、デンドリマー構造を有する高分子がある。例えば、コア（中心部）にボルフィリン構造を有し、デンドロン部位の外表面にカルボキシレートやアンモニウムなどのイオン性官能基を有するデンドリマーボルフィリンの外表面に、ピオロゲンなどの電子受容性分子を捕捉させたものは、コアのボルフィリン部位が光で励起されると、デンドロン部位を介してコアから電子受容体までの長距離の電子移動が起こり、電荷分離の状態を与え、この電荷分離の状態は長い寿命をもつ（R.Sadamotoら, J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 3978）。

さらに、カチオン性表面を有する球状デンドリマーのコアに亜鉛ボルフィリンを導入したものを光励起エネルギー供与体、アニオン性表面を有する球状デンドリマーのコアにフリーベースボルフィリンを導入したものを光励起エネルギー受容体として、デンドリマー間で光励起エネルギーの授受を行わせた報告もなされている（N.Tomiokaら, Angew. Chem. Int. Ed. (1998), 37, 1531-1534、相田卓三、化

学と工業(1999), 52, 955-958)。

これらの例のように、分子鎖を介して長距離の電子移動や光励起エネルギー移動を起こさせる試みは種々報告されているが、それを外部へ電流として取り出したという成功例は少なく、満足できる電流値も得られていない (H.Imahoriら, J. Phys.Chem.B(2000), 104, 1253-1260)。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上述したような従来技術が有する問題点を解消することができる新規な光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池を提供することにある。

上述のような目的を達成するために提案される本発明は、電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として働く金属微粒子との集合体からなる光電変換層を有する光電変換素子及びその製造方法、並びにその光電変換素子を電荷分離層として用いた光センサ及び太陽電池である。

本発明に係る光センサ及び太陽電池は、まずデンドリマーの光吸収性のある部位、例えばコア部が光励起される。この光励起されたコア部から、デンドロン部位の電子鎖を貫通して、電子がデンドリマー外部に長距離移動する。そして、電子は、電子受容体として働く金属微粒子にまで到達できる。

即ち、光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって電荷分離した電子が、集電体として機能する金属微粒子にまで到達できる。

デンドロン部位によって光吸収性のある部位と金属微粒子の間に距離がつくられるので、逆電子移動が抑えられることにより、電荷分離状態の長寿命化が達成される。そのため、金属微粒子による自己消光を防ぐことができ、電荷分離状態が熱的に失活することが少ない。

また、デンドロン部位によって光吸収性のある部位同士も隔てられるので、光吸収性物質同士の相互作用によって消光が起こることもない。

さらに、電子受容体が金属微粒子であるため、金属微粒子同士及び／又は金属微粒子と電極との接触を通じて、電子はすみやかに外部へ電流として導き出され

る。金属微粒子の表面プラズモンによる増強効果によって、光吸収性物質の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。

したがって、本発明を採用することにより、高感度、高出力、低内部抵抗の光電変換素子を作製できる。

また、本発明は、光吸収性の物質を適切に選択することで、特定の波長の光にのみ選択的に応答する光センサを光学フィルタなしに作製できる。

光電変換素子を太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜は、多孔質膜であり、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが得られる。

ところで、本発明において、デンドリマー構造体が、表面に例えばジスルフィド基等の金属との結合に関与できる構造を有し、表面で金属微粒子と結合しているのがよい。

また、デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団、例えばポルフィリン構造又はフタロシアニン構造を有するのがよい。

さらに、金属微粒子がナノサイズ、特に10 nm以下の粒径を有する、金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも1種の微粒子であるのがよい。

本発明において、一对の電極層間に、光電変換層と電解質層とが積層して配置されているのがよい。

本発明において、デンドリマー構造体と前記金属微粒子とを集合させて光電変換層を形成するのがよい。そのとき、電極層上に金属微粒子を付着させる工程と、デンドリマー構造体を付着させる工程とを順次少なくとも1回行うのがよい。

また、金属微粒子と結合可能な官能基を支持体の表面に導入した後、金属微粒子及びデンドリマー構造体を付着させる工程を行うのがよい。

本発明において、デンドリマー構造体と金属微粒子との自己集合によって光電変換層が形成されるので、光電変換素子の作製が簡単で、膜厚や積層構造の制御が簡単である。

本発明のさらに他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下にお

いて図面を参照して説明される実施の形態の説明から一層明らかにされるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1A～図1Cは、本発明に係る光電変換層の主要部を示す概略断面図である。

図2及び図3は、デンドリマーボルフィリンの合成工程を示す反応フロー図である。

図4は、ガラス状固体のリサイクルGPCによるクロマトグラムである。

図5は、ガラス状固体がデンドリマーボルフィリンあることを示す二次元 $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$  COSY測定によるNMRスペクトルである。

図6は、ガラス状固体がデンドリマーボルフィリンであることを示す二次元 $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$  COSY測定によるNMRスペクトルである（6.7～8.3 ppm領域の拡大図）。

図7は、ガラス状固体にボルフィリン構造が存在することを示す紫外可視光吸収スペクトル図である。

図8は、光電変換層の光吸収スペクトルを積層回数毎に示す紫外可視光吸収スペクトル図である。

図9Aは本発明に係る光センサに用いられるくし形電極を示す概略平面図であり、図9Bはその概略斜視図である。

図10は、本発明に係る光電池を示す概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る光電変換素子及びその製造方法、並びに光センサ及び太陽電池を図面を参照して具体的に説明する。

図1A及び図1Bは、電極周辺での光吸収性のデンドリマー構造体1と金属微粒子2との集合体の構造を示す光電変換層主要部の概略断面図である。

図1Aには、第1層目に金属微粒子2の層、第2層目にデンドリマー構造体1

の層、第3層目に金属微粒子2の層というように、金属微粒子2の層及びデンドリマー構造体1の層が規則正しく配列されている状態を示す。図Bには、金属微粒子2及びデンドリマー構造体1の配列に乱れがあり、粒子間に比較的多くの隙間が形成されている状態を示している。いずれの状態が形成されるのかということは、デンドリマー構造体1と金属微粒子2の大きさの違い、化学的性質、集合体の形成方法等に依存する。

後述の作製方法に従い、デンドリマー構造体1がメソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシステリル)フェニル)ポルフィリン(4)のヒドロキシル基がチオクト酸でエステル化されたポルフィリン(5)であり、金属微粒子2が金のナノ粒子である集合体を作製した場合には、図1Cに拡大して示すように、デンドリマー構造体1の粒径 $R_1$ がおおよそ2 nm、金属微粒子2の粒径 $R_2$ がおおよそ4 nmであるので、図1Bに示すような構造をとっているものと思われる。

この場合、チオクト酸には金の微粒子と化学的な親和性をもつジスルフィド基があるため、デンドリマー構造体1と金属微粒子2の間に、図1Cの拡大図に示したような結びつきが形成される。

上述の例のようにデンドリマー構造体1と金属微粒子2が化学的な親和性を有することが肝要であり、その結果、図1A、図1Bに示した集合体は、次のような本質的に重要な構造上の特徴をもつ。

第1の特徴は、デンドリマー構造体1は金属微粒子2に取り囲まれ、デンドリマー構造体1を電子供与体、金属微粒子2を電子受容体とする電子移動が起こりやすい配置が形成されていることである。

第2の特徴は、デンドリマー構造体1に比べやや大きい金属微粒子2同士は互いに接触しており、金属微粒子2同士及び金属微粒子2と金属電極4との接触を通じて、電子の流路が形成されていることである。

このため、デンドリマー構造体1が光を吸収すると、励起された電子は、分子鎖を介して電子受容体である金属微粒子2にまで到達し、さらに金属微粒子2同士及び金属微粒子2と金属電極4との接触を通じてすみやかに外部へ電流として導き出される。

したがって、電荷分離状態が熱的に失活したり、光吸収性物質同士の相互作用



によって消光が起こることがない。

また、金属微粒子による表面プラズモンによる増強効果により色素の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。光電変換層に入射した光は、デンドリマー構造体 1 によって吸収されるまで、金属微粒子 2 に反射されながら光電変換層内を進むので、光の利用効率は高い。

なお、金属微粒子 2 が、図 1 A 及び図 1 B に示すように、金属電極 4 の支持体 5、例えばガラス基板と接触する場合には、金属微粒子 2 と支持体 5 の両者に親和性をもつ物質 3 によって、支持体 5 の表面を前処理しておくのがよい。例えば、金属微粒子 2 が金の微粒子であり、支持体 5 がガラス基板である場合には、ガラス基板を 3-アミノプロピルジメチルエトキシシランの溶液で加熱処理し、ガラス基板上にアミノ基を導入しておくのである。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

以下、デンドリマーボルフィリンの合成とデンドリマーボルフィリン/金属ナノ微粒子複合膜の作製について、順を追って説明する。

まず、＜工程 1～工程 5＞でデンドリマーボルフィリンを合成する。図 2 と 3 は、合成の反応フロー図である。

#### ＜工程 1 Wittig反応による 3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチレン（1）の合成と精製＞

3,5-ジヒドロキシベンズアルデヒドと 2 当量のブチルクロロジフェニルシラン  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  とを、過剰量のイミダゾールの存在下に乾燥塩化メチレン中で反応させることにより、ほぼ 100% の収率で定量的に 3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）ベンズアルデヒドを得た。

ベンズアルデヒド誘導体（18.87 g、29.58 mmol）をアルゴン雰囲気下で乾燥テトラヒドロフラン 50 mL に溶解した。この溶液を、三方コック付き 300 mL 二口フラスコ（ラバーセブタム付き）内のアルゴン雰囲気下で乾燥テトラヒドロフラン 135 mL 中でヨウ化メチルトリフェニルホスホニウム（ $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{I}^-$ ）とカリウム tert-ブトキシドとを予め反応させておいた溶液に滴下した。90 分間室温で攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサンで抽出したものを

シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して、3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチレン（1）（15.95 g）を得た（収率88％）。

<工程2 Heck反応による3,5-ビス（3',5'-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチリル）ベンズアルデヒド（2）の合成と精製>（パラジウムPd触媒の調製）

酢酸パラジウム（II）（0.90 g、4.0 mmol）とトリス（o-トリル）ホスフィン（1.60 g、5.26 mmol）をアルゴン雰囲気下に乾燥トルエン100 mL中で反応させることにより、黄色針状結晶として目的のパラジウム触媒を得た。

（Heck反応）

減圧下で乾燥した後、残留する空気をアルゴンで置換した三方コック付き50 mL円筒形一口フラスコに、3,5-ジブロモベンズアルデヒド（1.06 g、4.0 mmol）、3,5-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチレン（1）（6.13 g、10.0 mmol）、炭酸ナトリウム（1.06 g、10.0 mmol）、上記パラジウム触媒8.1 mg、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（0.44 g、2.0 mmol）、無水N,N-ジメチルアセトアミド5.0 mLを入れ、3回アルゴン置換を繰り返した。そして、130℃にて24時間反応させた後、1.5 M塩酸25 mL／エーテル250 mLで溶媒抽出した。

エーテル層を脱イオン水にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過、溶媒留去し、約8 gの粘稠な生成物を得た。この生成物をヘキサンとジクロロメタンとの混合溶媒（ヘキサンの体積分率30％）を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離し、四番目のフラクションとして1.04 gの標記アルデヒドを得た。このフラクションには、未だ、3,5-ジブロモベンズアルデヒドの2つの臭素のうち、一方の臭素のみが置換された副生物が含まれていたため、さらに分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）にて精製し、0.75 gの純粋な3,5-ビス（3',5'-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチリル）ベンズアルデヒド（2）を得た（収率14％）。

<工程3 メソ-テトラキス（3,5-ビス（3',5'-ビス（ブチルジフェニルシロキシ）スチリル）フェニル）ボルフィリン（3）の合成と精製>

よく乾燥し残留する空気をアルゴンで置換した三方コック付き100 mL二口ナス形フラスコに、3,5-ビス(3',5'-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチリル)ベンズアルデヒド(2)(0.75 g、0.565 mmol)を入れ、さらにアルゴンで置換した後、ピロール(0.039 mL、0.565 mmol)と溶媒として脱気したクロロホルム56.5 mLを加え、ベンズアルデヒド誘導体(2)を溶解させた。そこにボロントリフルオリドジエチルエーテラート(ジエチルエーテル-三フッ化ホウ素)BF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(26.4 mg)を加え、室温で1時間反応させた。その後、p-クロルアニル(テトラクロロ-p-ベンゾキノン)(104.2 mg)を加え、さらに1時間攪拌した。

反応後、クロロホルムを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィで生成物を分離し、ボルフィリンの蛍光を有する最初のフラクションを分取した(0.67 g)。さらに、この粗生成物を分取GPCにて精製することにより、最大の分子量を与えるフラクションが目的のボルフィリンであるとして、ボルフィリン(3)(0.58 g)を回収した(収率75%)。

<工程4 メソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシスチリル)フェニル)ボルフィリン(4)の合成と精製>

メソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ビス(ブチルジフェニルシロキシ)スチリル)フェニル)ボルフィリン(3)とフッ化テトラブチルアンモニウム三水合物(0.59 g、0.11 mmol)を三方コック付き200 mL二口ナス形フラスコに入れ、空気をアルゴンで置換した後、乾燥テトラヒドロフラン30 mLを加え10時間反応させた。

生じた黒色微結晶を濾過し、エーテル、塩化水素の0.1 Mエーテル溶液、脱イオン水50 mLを順次用いてよく洗浄した後、メタノール50 mLに溶解させた。濾過後、溶媒を留去し、減圧下で乾燥することで、メソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシスチリル)フェニル)ボルフィリン(4)(134.6 mg)を得た(収率76%)。

<工程5 メソ-テトラキス(3,5-ビス(3',5'-ジヒドロキシスチリル)フェニル)ボルフィリン(4)とチオクト酸とのエステル化反応による、ジスルフィド基が導入された dendritic boronophthalocyanine (5) の合成と精製>

予め乾燥した三方コック付き 200 mL ニ口ナス形フラスコにメソ-テトラキス (3,5-ビス (3',5'-ジヒドロキシシスチリル) フェニル) ポルフィリン (4) (134.6 mg、0.078 mmol) を入れ、さらに 2 時間真空乾燥を行った。その後、アルゴン気流下でチオクト酸 (別名リボ酸) (284.2 mg、1.38 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) (489.9 mg、2.37 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) (53.7 mg、0.44 mmol) をすばやく加え、さらに真空脱気して残留空気をアルゴンで置換した後、乾燥トルエン 22 mL と乾燥テトラヒドロフラン 10 mL との混合溶媒を加え室温で攪拌した。

3 日後、サンプルを取りシリカゲル薄層クロマトグラフィ (TLC) にて分析した。生成物と思われる低極性のポルフィリンに加え、少量の原料が見られたため、さらにチオクト酸 (56.8 mg)、DCC (98.0 mg)、DMAP (10.7 mg) を溶解した乾燥テトラヒドロフラン 20 mL を加え、さらに 3 日間反応させた。

反応混合物をアルゴン雰囲気下でメタノール中に滴下することでポルフィリン成分を沈殿させた。このテトラヒドロフランへの溶解とメタノール中での沈殿生成の操作を繰り返すことで、生成物を精製した。減圧乾燥して赤紫色のガラス状固体、ジスルフィド基が導入されたデンドリマーポルフィリン (5) (320.1 mg) を得た (収率 87%)。

上記のガラス状固体の GPC 分析では、ごくわずかの高分子量成分 (おそらくは二量体) の存在が認められたが、きれいな単峰性ピークのクロマトグラムが得られ、チオクト酸基が完全に導入されたことがわかった。

図 4 は、分取 GPC をリサイクル GPC として働かせ、分離操作後の流出成分を再び試料導入口に戻すことにより、同一試料に対して分離操作を繰り返し行った場合のクロマトグラムである。粗生成物中には、デンドリマーポルフィリン (5) よりわずかに早く流出する不純物が含まれている。この不純物とデンドリマーポルフィリン (5) の分離は、1 回目の分離操作では不十分であるが、分離操作を繰り返すごとに良くなり、3 回目の分離操作で両者は完全に分離する。ここでは、3 回目の分離操作で、不純物に遅れて流出するデンドリマーポルフィリ

ン（５）を分取した。不純物はわずかで、純度良く化合物（デンドリマーボルフィリン（５））が合成されたことを示している。

このガラス状固体の  $^1\text{H}$  NMR 分光法（一次元通常測定、二次元  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY (Correlation Spectroscopy) 測定）によるスペクトルから、デンドリマーボルフィリン（５）の構造が確認された（図５及び図６参照）。図５は、吸収スペクトル全体を示す。図６は、デンドリマーボルフィリンの構造を確認する上で特に重要な、デンドロン部位に含まれる水素原子  $\text{H}$ （１）～ $\text{H}$ （６）による 6.7～8.3 ppm の吸収スペクトルの拡大図である。

このガラス状固体の紫外可視光吸収スペクトルを測定し、ボルフィリン構造の存在を示す Soret 帯の吸収を確認した（図７参照）。

次に、デンドリマーボルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の作製について説明する。

#### <工程６ 金ナノ微粒子の調製>

ドデシルアミンによって安定化された金ナノ微粒子のコロイド溶液は Leffらによる報告 (D.V. Leffら、Langmuir(1996), 12, 4723-30) に従って調製した。

蒸留水 20 mL に塩化金 (III)  $\text{AuCl}_3 \cdot 1.60 \text{ mg}$  を溶解し、激しく攪拌しながら臭化テトラオクチルアンモニウム  $639 \text{ mg}$  をトルエン 20 mL に溶かした溶液を加えた。トルエン層がオレンジ色になり、水層が無色になるまで攪拌した。さらにドデシルアミン  $1178 \text{ mg}$  をトルエン 20 mL に溶かした溶液を上記の溶液に加えたところ、トルエン層がオレンジ色から赤色に変化した。激しく攪拌しながら、テトラヒドロホウ酸ナトリウム（水素化ホウ素ナトリウム） $\text{NaBH}_4 \cdot 2.21 \text{ mg}$  を水 15 mL に溶かした水溶液をこの溶液に加えた。トルエン層の色は直ちに濃い紫色に変化した。

一晚室温で攪拌後、トルエン層を分離し、エタノール 40 mL を加えた。この混合溶液を  $-18^\circ\text{C}$  のフリーザー中にて一晚静置し、沈殿物を  $0.45 \mu\text{m}$  の孔径を有するナイロンフィルタで濾過し、トルエン 17.5 mL に再溶解した。

この溶液に対し分別再沈殿の操作を繰り返し行った。分別再沈殿の操作手順は、

1. エタノール 40 mL の添加
2.  $-18^\circ\text{C}$  のフリーザー中にて一晚静置

3. 遠心分離による沈殿物の分離である。

上記の操作を繰り返して沈殿物を4つのフラクションに分割し、ちょうど良い粒径を示すフラクション2をセンサ作製に使用した。フラクション2のTEM（透過型電子顕微鏡）測定で、金ナノ微粒子は平均3.9 nm（±1.2 nm）の粒径の結晶であることがわかった。

#### <工程7 デンドリマーボルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の作製とキャラクターゼーション>

複合膜は、図9A及び図9Bに示すくし形電極10をパターニングしたBK7ガラス（ホウケイ酸ガラス7番）のガラス基板11上に積層した。

電極構造は、図9Bに示すように、ガラス基板11上の厚さ5 nmのTi吸着層の上に厚さ95 nmの金層を積層し、10  $\mu$ mの電極幅 $W_1$ 、10  $\mu$ mの間隔 $W_2$ で、図9Aに示すように、1800  $\mu$ mの長さ $L_1$ のオーバーラップからなる。複合膜作製前に、ガラス基板をアセトン、2-プロパノールで洗浄し、さらに酸素プラズマ（30 W、0.24 mbar、4分間）にて処理した。3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン50  $\mu$ Lをトルエン5 mLに溶かした溶液に、洗浄したガラス基板を浸漬して30分間60℃に加熱し、ガラス基板上にアミノ基を導入した。

この基板をトルエンで洗浄後、<工程6>で調製した金ナノ微粒子の溶液に15分間浸漬した。金微粒子溶液の濃度は波長514 nmの光の吸光度が0.4であった。次にデンドリマーボルフィリン（5）10 mgをトルエン5 mLに溶かした溶液に15分間浸漬した。

ガラス基板を2つの溶液に上記の順序で交互に浸漬する操作を14回繰り返した。金微粒子のプラズモン吸収である波長514 nmの光の吸光度を測定することにより、サイクルごとに積層の度合いを調べた（図8参照）。

AFM（原子間力顕微鏡）のタッピングモードの測定より、孔径約60 nmの多孔質の膜が形成されていることがわかった。膜抵抗は1.6 M $\Omega$ であった。タッピングモードとは、AFMの測定方法の一つで、探針をつけたカンチレバーをピエゾ素子の共振周波数近傍（約50～500 kHz）で振動させ、サンプル表面を断続的に軽く触れながら（タップしながら）走査することにより、表面形状

を測定する方法で、表面のダメージが少ない測定方法である。

デンドリマー構造体 1 と金属微粒子 2 が化学的な親和性を有するため、上記のように電極層上に前記金属微粒子を付着させる工程とデンドリマー構造体を付着させる工程とを交互に行うことにより、自己集合的に薄膜を形成させることができる。

デンドリマー構造体 1 と金属微粒子 2 との自己組織化を利用するので、素子の作製が簡単で、膜厚や積層構造の制御が簡単である。自己組織化により簡単に三次元に光吸収物質が組織化された十分な光吸収特性を有する膜が作製できる。

#### 実施例 2

前述のくし形電極上に形成されたデンドリマーボルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜の光センサとしての機能を調べた。

両電極間に微少電流（約 20 nA）を流しながら、150 W キセノンランプによる白色光を照射したところ、著しく抵抗の減少が見られた。これは光照射によりデンドリマーボルフィリン・金微粒子間に電荷分離が生じ、それが電流のキャリアとなったためと考えられる。

モノクロメーターによって単色光を選別し、単色光の波長を変化させながら、光照射によって流れる電流値の変化を記録したアクションスペクトルでは、ほぼボルフィリン錯体の吸収に伴う光電流が観測され、ボルフィリン色素が有効に機能していることがわかる。

これらのことから、このデンドリマーボルフィリン／金属ナノ微粒子複合膜が光センサとして有効であることがわかった。

#### 実施例 3

図 10 は、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜 34 を用いた光電池の主要部概略断面図である。

前述のくし形電極同様、BK 7 ガラス基板 36 上の Ti 吸着層の上に厚さ 95 nm の金層 35 を一面に積層した。複合膜作製前に、ガラス基板 36 をアセトン、2-プロパノールで洗浄し、さらに酸素プラズマ（30 W、0.24 mbar、4 分間）にて処理した。

洗浄したガラス基板を＜工程 6＞で調製した金ナノ微粒子の溶液に 15 分間浸

漬した。金微粒子溶液の濃度は波長 514 nm の吸光度 0.4 であった。次にデンドリマーボルフィリン 10 mg をトルエン 5 mL に溶かした溶液に 15 分間浸漬した。

この操作を 14 回繰り返した。このガラス板に厚さ 0.3 mm のコの字形スペーサ 37 (内側寸法 20 mm × 5 mm) を乗せ、その上にさらに白金のメッシュ状電極 32 をパターニングしたガラス基板 31 を乗せてしっかりと挟むことでセルを作製した。そのセルに電解液 33 としてメチルビオロゲン (1.0 mM) の 0.1 M 硫酸ナトリウム溶液をアルゴン雰囲気下で封入することで光電池セルを作製した。

このセルに、基準電極として塩化カリウム飽和水溶液に浸した銀・塩化銀電極を加えて、3 電極式のボルタンメトリー測定を行った。デンドリマーボルフィリンのソーレー帯の吸収に相当する 429 nm の単色光 L (6 mW) を照射しながら、基準電極に対する金電極の電位を -200 mV から 700 mV に掃引したところ、-200 mV のバイアス電位において 6 mA/cm<sup>2</sup> もの光電流が観測された。

これは、金電極上でこれまで報告されている値 660 nA (H.Imahoriら, J.Phys.Chem.B(2000), 104, 1253-1260) に比べ際だって大きく、この系の有用性を示唆するものである。

本実施例では、ボルフィリン構造に亜鉛イオンは導入されていない。ボルフィリン構造への亜鉛イオンの導入は、酢酸亜鉛で飽和させたメタノール溶液にガラス基板を浸漬することで可能である。ボルフィリン構造に亜鉛イオンを導入すると、変換効率は一層向上すると思われる。

本発明に係る光電変換素子を太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、デンドリマー／金属ナノ微粒子複合膜 34 は多孔質膜であり、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが得られる。

なお、本発明は、図面を参照して説明した上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又



はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、光吸収性の物質がデンドリマー構造を有するため、光吸収によって電荷分離した電子が、集電体として機能する金属微粒子にまで到達できる。

即ち、まずデンドリマーの光吸収性のある部位、例えばコア部が光励起される。この光励起されたコア部から、デンドロン部位の電子鎖を貫通して、電子がデンドリマー外部に長距離移動する。そして電子は電子受容体として働く金属微粒子にまで到達できる。

デンドロン部位によって光吸収性のある部位と金属微粒子の間に距離がつくられるので、逆電子移動が抑えられることにより、電荷分離状態の長寿命化が達成される。そのため、金属微粒子による自己消光を防ぐことができ、電荷分離状態が熱的に失活することが少ない。

また、デンドロン部位によって光吸収性のある部位同士も隔てられるので、光吸収性物質同士の相互作用によって消光が起こることもない。

さらに、電子受容体が金属微粒子であるため、金属微粒子同士又は／及び金属微粒子と電極との接触を通じて、電子はすみやかに外部へ電流として導き出される。また金属微粒子の表面プラズモンによる増強効果によって光吸収性物質の光吸収が増強され、電荷分離が促進される。

したがって、高感度、高出力、低内部抵抗の光電変換素子を作製できる。

また、光吸収性の物質を適切に選択することで、特定の波長の光にのみ選択的に応答する光センサを光学フィルタなしに作製できる。

本発明に係る光電変換素子を、太陽電池の電荷分離層として用いた場合、従来の色素増感型太陽電池で用いられてきた半導体電極が不要になり、フレキシブルな形状の太陽電池を実現できる。また、電解質との接触面積が大きく取れるため、高効率なセルが得られる。

## 請求の範囲

1. 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、  
電子受容体として働く金属微粒子との集合体と  
からなる光電変換層を有する光電変換素子。
2. 前記デンドリマー構造体が表面で前記金属微粒子と結合している請求の範囲  
第1項記載の光電変換素子。
3. 前記デンドリマー構造体が表面に前記結合に関与するジスルフィド基を有す  
る請求の範囲第2項記載の光電変換素子。
4. 前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団を有する請求の範  
囲第1項記載の光電変換素子。
5. 前記光吸収性のある分子又は原子団がポルフィリン構造又はフタロシアニン  
構造からなる請求の範囲第4項記載の光電変換素子。
6. 前記金属微粒子がナノサイズの粒径を有する請求の範囲第1項記載の光電変  
換素子。
7. 前記金属微粒子が金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少な  
くとも1種の微粒子である請求の範囲第1項記載の光電変換素子。
8. 一对の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されている  
請求の範囲第1項記載の光電変換素子。
9. 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として  
働く金属微粒子との集合体とからなる光電変換層を有する光電変換素子の製造方  
法において、  
前記デンドリマー構造体と前記金属微粒子とを集合させて光電変換層を形成す  
る光電変換素子の製造方法。
10. 電極層上に前記金属微粒子を付着させる工程と、前記デンドリマー構造体  
を付着させる工程とを順次少なくとも1回行う請求の範囲第9項記載の光電変換  
素子の製造方法。
11. 前記金属微粒子と結合可能な官能基を支持体の表面に導入した後、前記金  
属微粒子及び前記デンドリマー構造体を付着させる工程を行う請求の範囲第10

項記載の光電変換素子の製造方法。

12. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面で前記金属微粒子と結合している請求の範囲第9項記載の光電変換素子の製造方法。

13. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面に前記結合に関与するジスルフィド基を有する請求の範囲第9項記載の光電変換素子の製造方法。

14. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団を有する請求の範囲第9項記載した光電変換素子の製造方法。

15. 前記光電変換素子は、前記光吸収性のある分子又は原子団がポルフィリン構造又はフタロシアニン構造からなる請求の範囲第14項記載の光電変換素子の製造方法。

16. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子がナノサイズの粒径を有する請求の範囲第9項記載の光電変換素子の製造方法。

17. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子が金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも1種の微粒子である請求の範囲第9項記載の光電変換素子の製造方法。

18. 前記光電変換素子は、一对の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されている請求の範囲第9項記載の光電変換素子の製造方法。

19. 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として働く金属微粒子との集合体とからなる光電変換層を有する光電変換素子を電荷分離層として用いた光センサ。

20. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面で前記金属微粒子と結合している請求の範囲第19項記載の光センサ。

21. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面に前記結合に関与するジスルフィド基を有する請求の範囲第19項記載の光センサ。

22. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団を有する請求の範囲第19項記載の光センサ。

23. 前記光電変換素子は、前記光吸収性のある分子又は原子団がポルフィリン構造又はフタロシアニン構造からなる請求の範囲第22項記載の光センサ。

24. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子がナノサイズの粒径を有する請求の

範囲第 19 項記載の光センサ。

25. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子が金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の微粒子である請求の範囲第 19 項記載の光センサ。

26. 前記光電変換素子は、一对の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されている請求の範囲第 19 項記載の光センサ。

27. 電子供与体として働く光吸収性のデンドリマー構造体と、電子受容体として働く金属微粒子との集合体とからなる光電変換層を有する光電変換素子を備える太陽電池。

28. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面で前記金属微粒子と結合している請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

29. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が表面に前記結合に関与するジスルフィド基を有する請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

30. 前記光電変換素子は、前記デンドリマー構造体が光吸収性のある分子又は原子団を有する請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

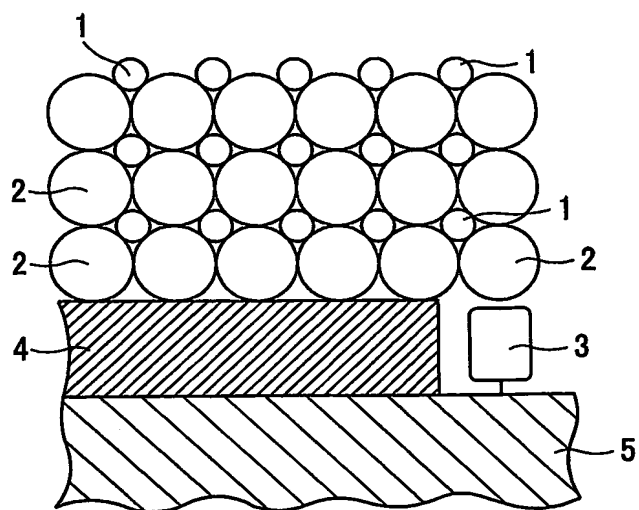
31. 前記光電変換素子は、前記光吸収性のある分子又は原子団がポルフィリン構造又はフタロシアニン構造からなる請求の範囲第 30 項記載の太陽電池。

32. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子がナノサイズの粒径を有する請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

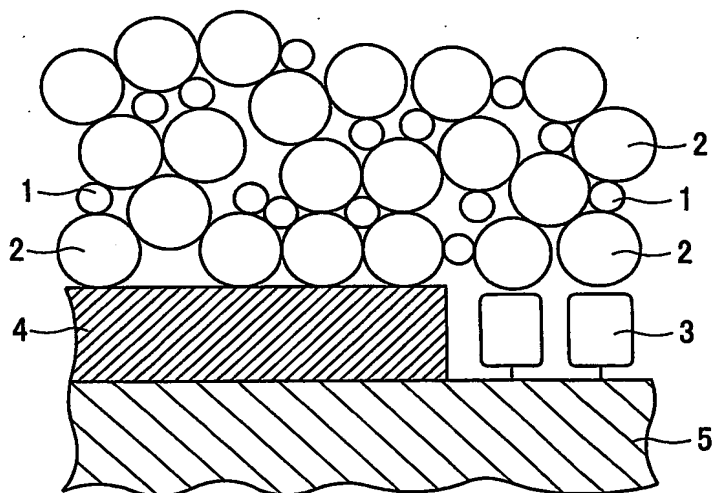
33. 前記光電変換素子は、前記金属微粒子が金、白金、パラジウム及び銀からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の微粒子である請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

34. 前記光電変換素子は、一对の電極層間に、前記光電変換層と電解質層とが積層して配置されている請求の範囲第 27 項記載の太陽電池。

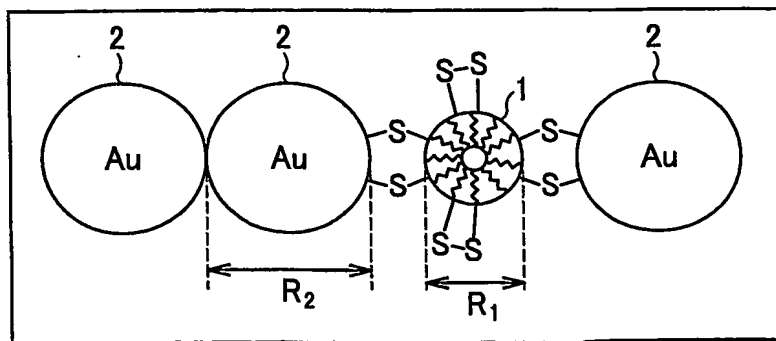
1/12



**FIG. 1A**



**FIG. 1B**



**FIG. 1C**

2/12

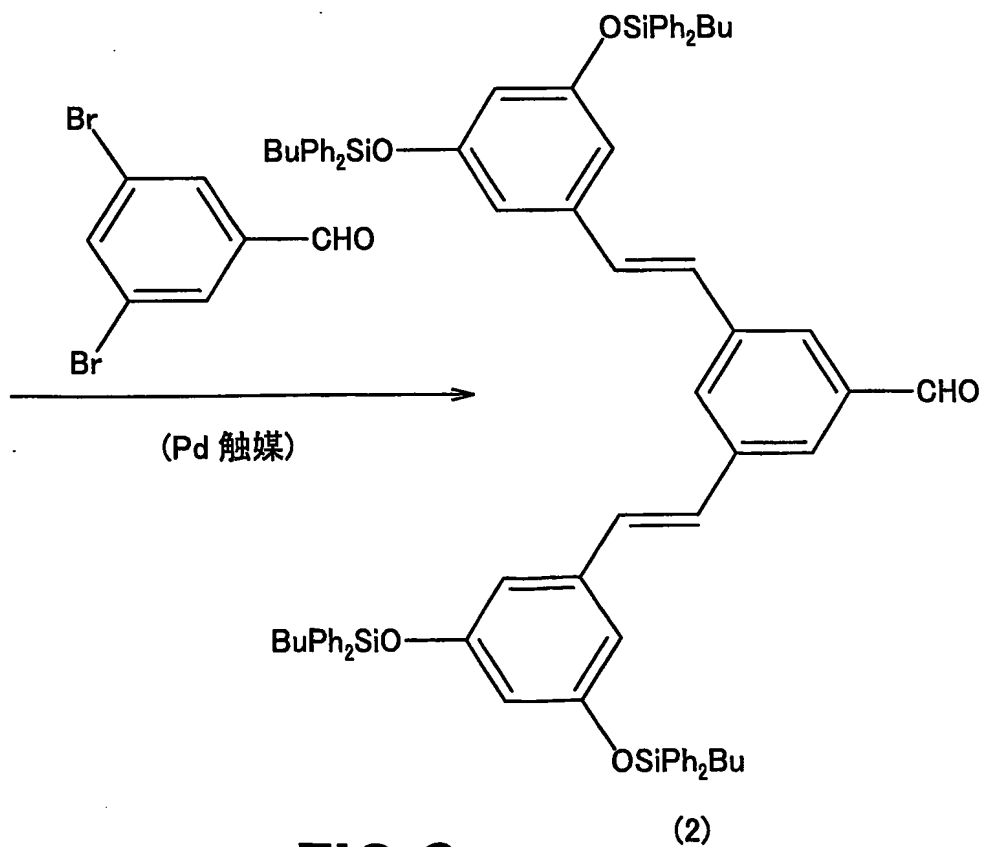
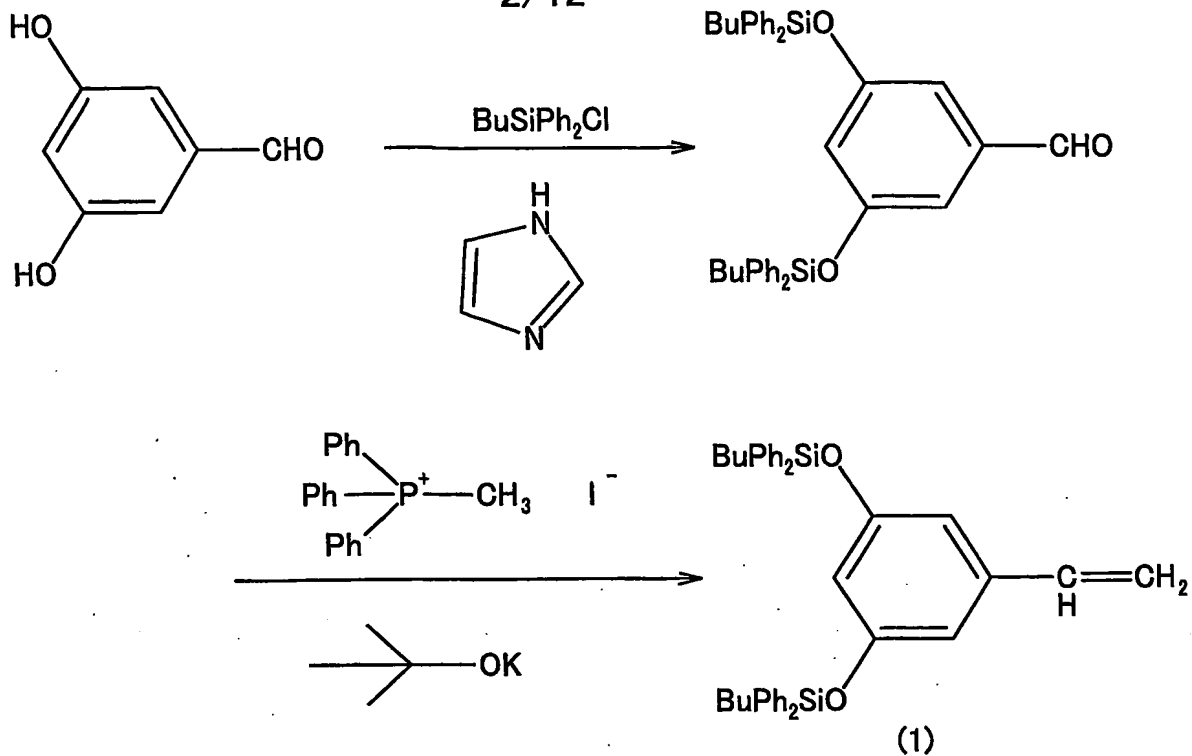
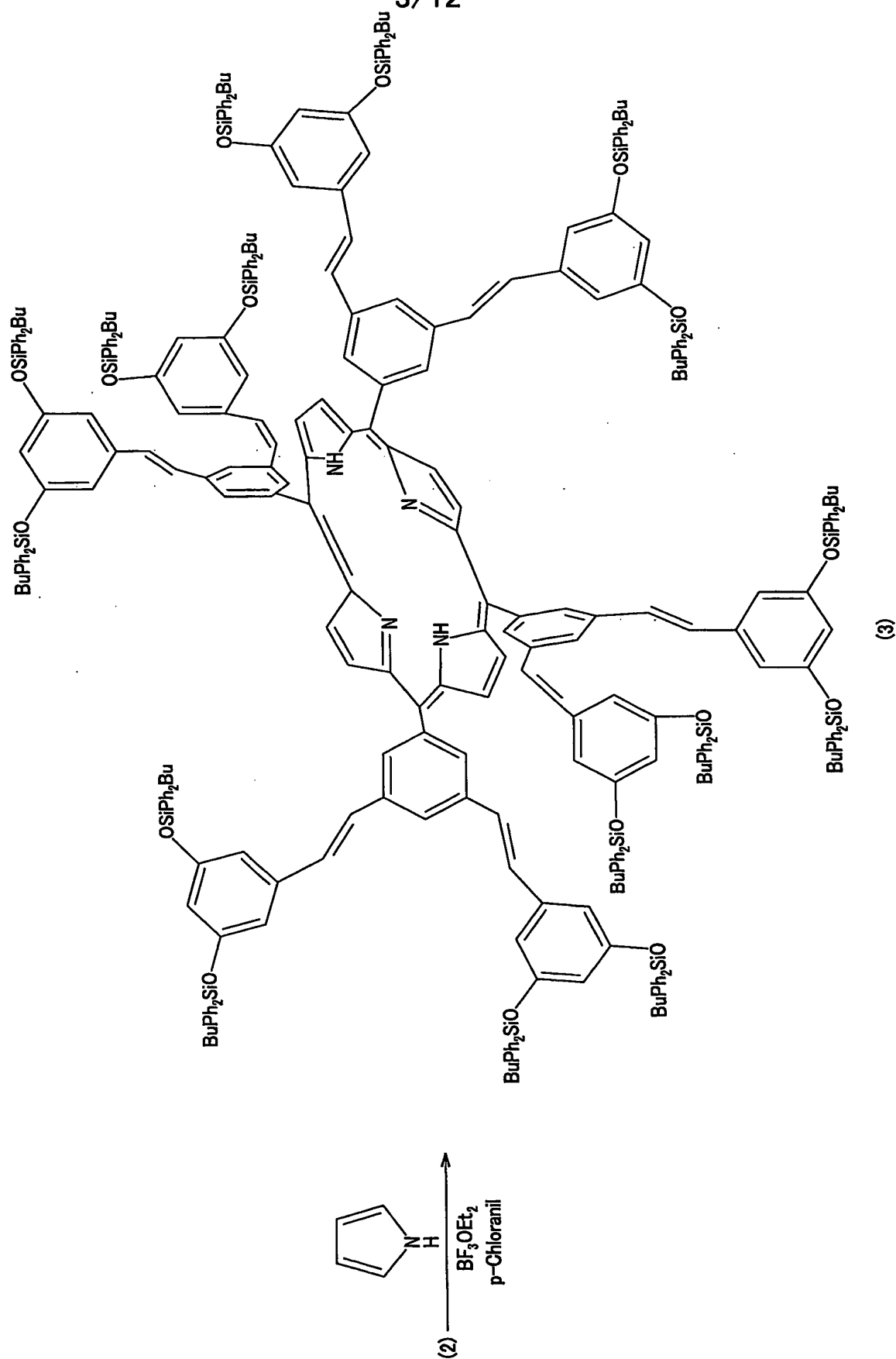
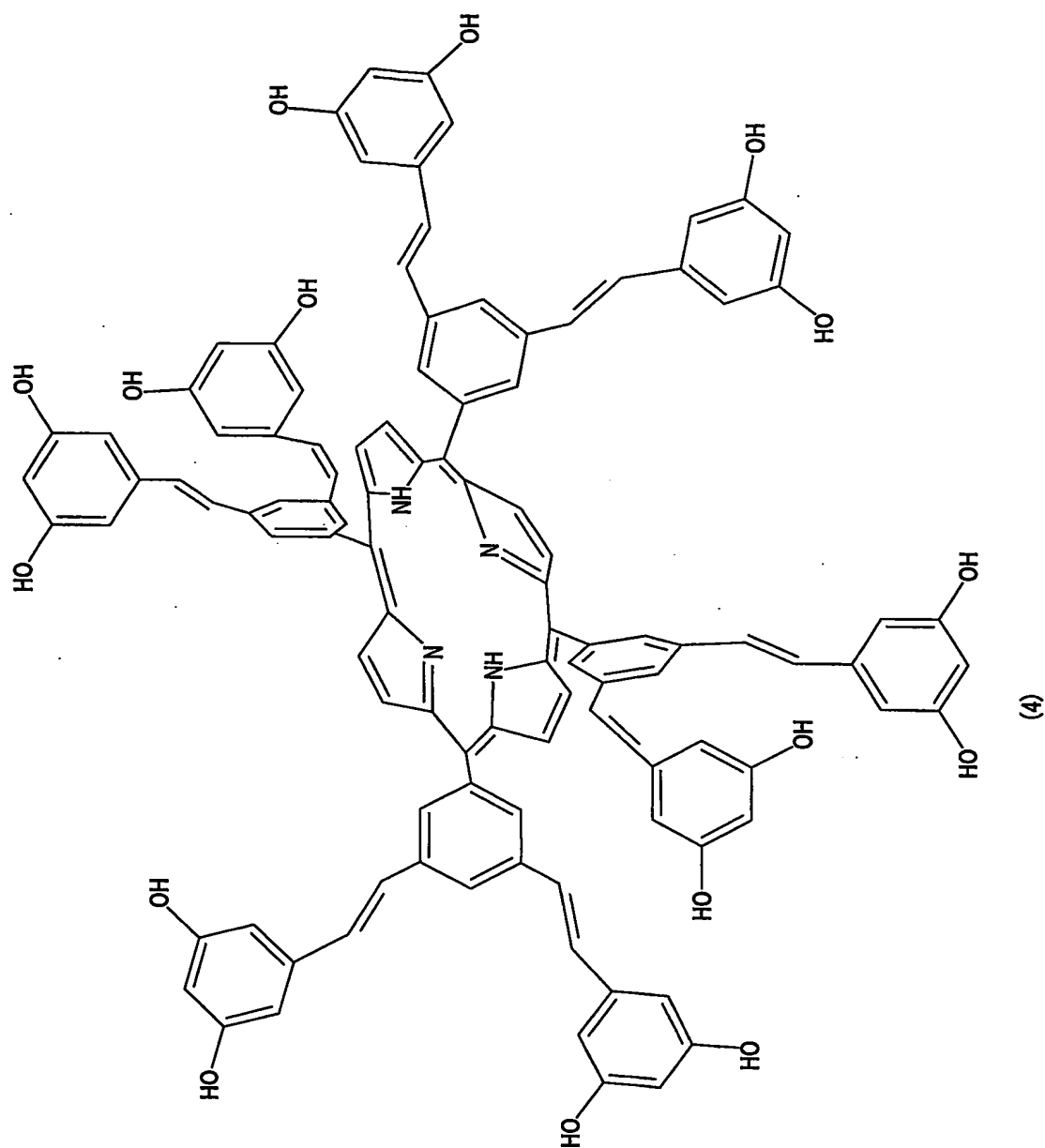


FIG.2

3/12



4/12



(4)

FIG.3のつづき1



5/12

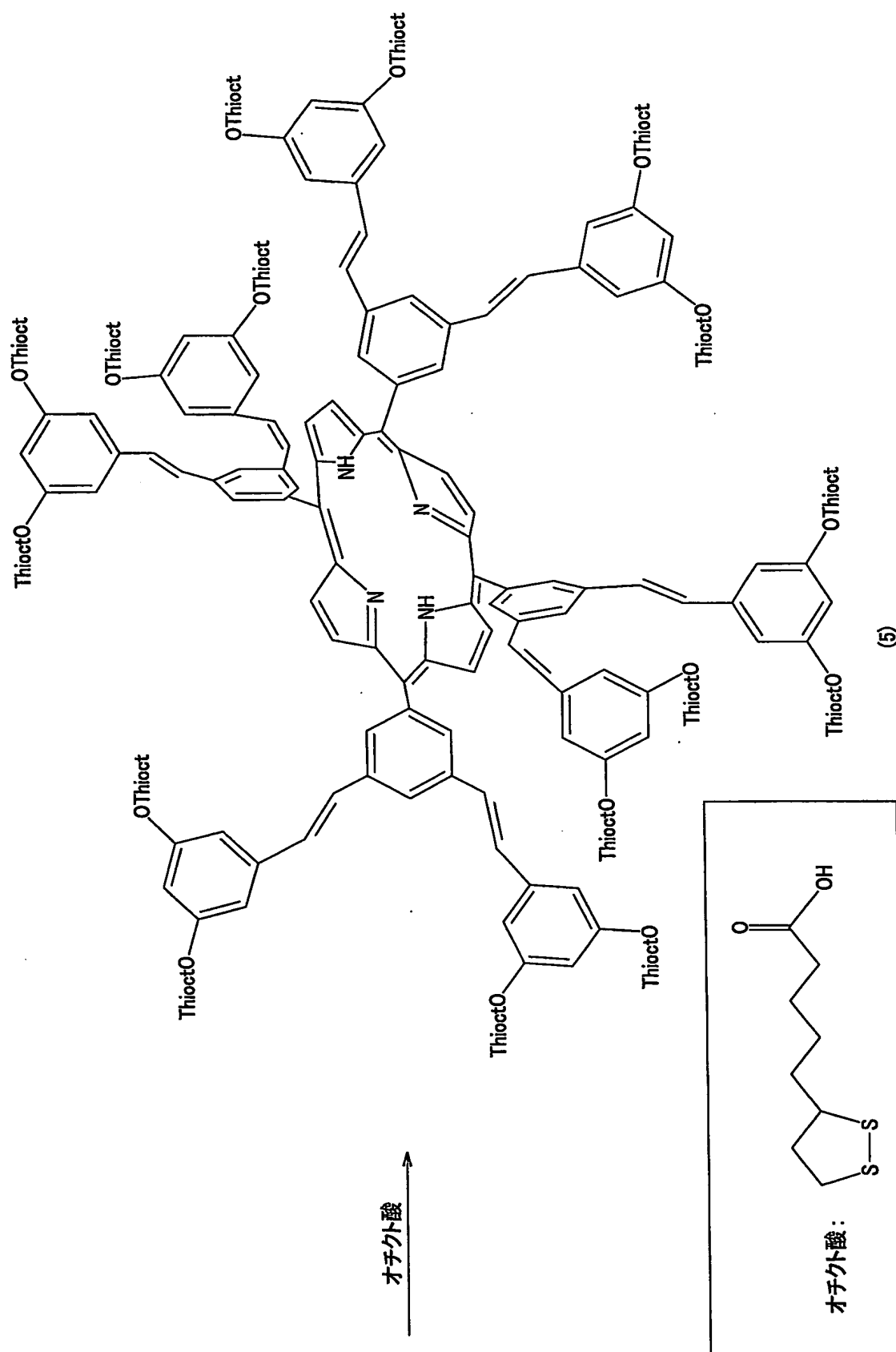
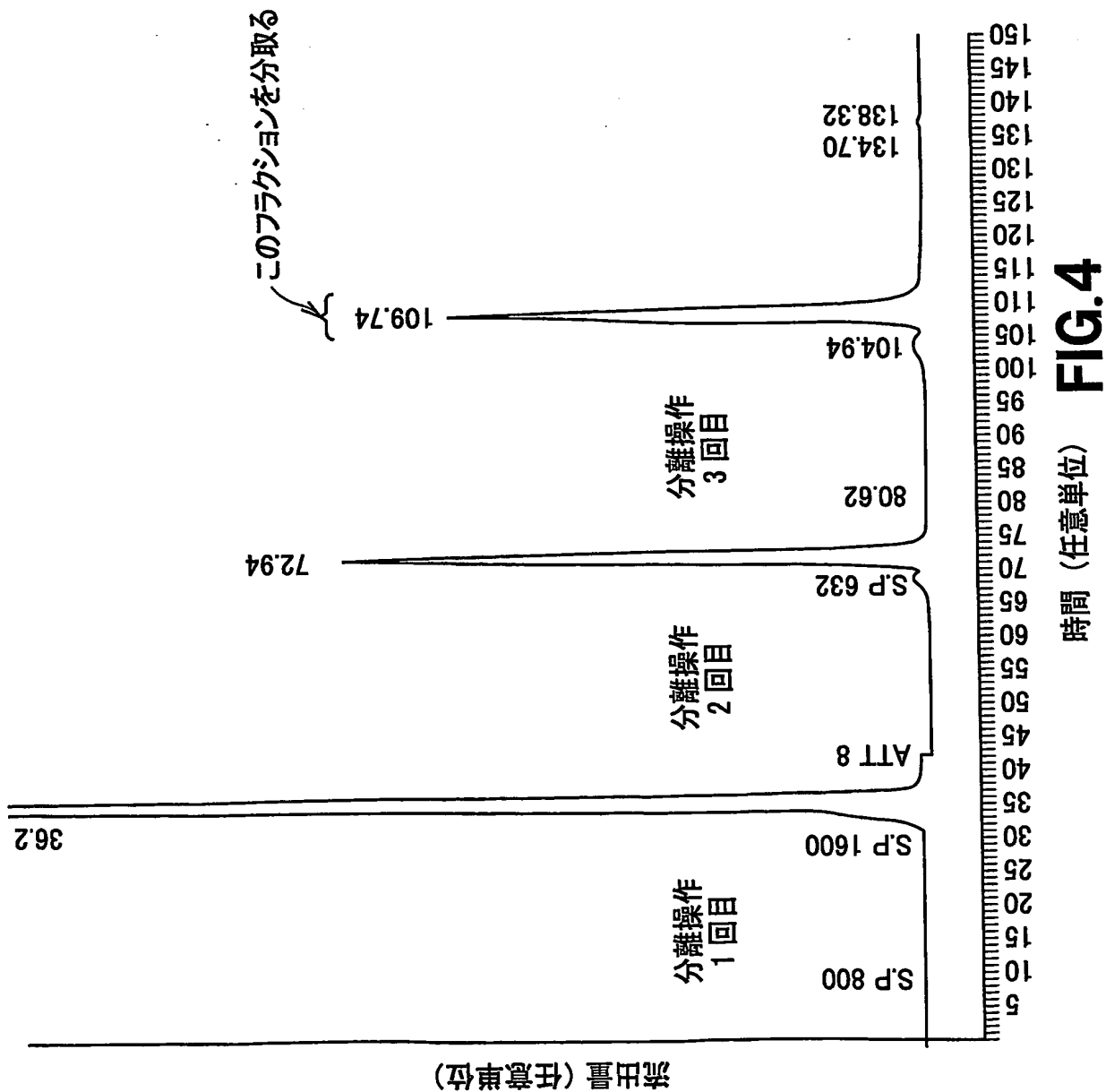


FIG.3のつづき2



7/12

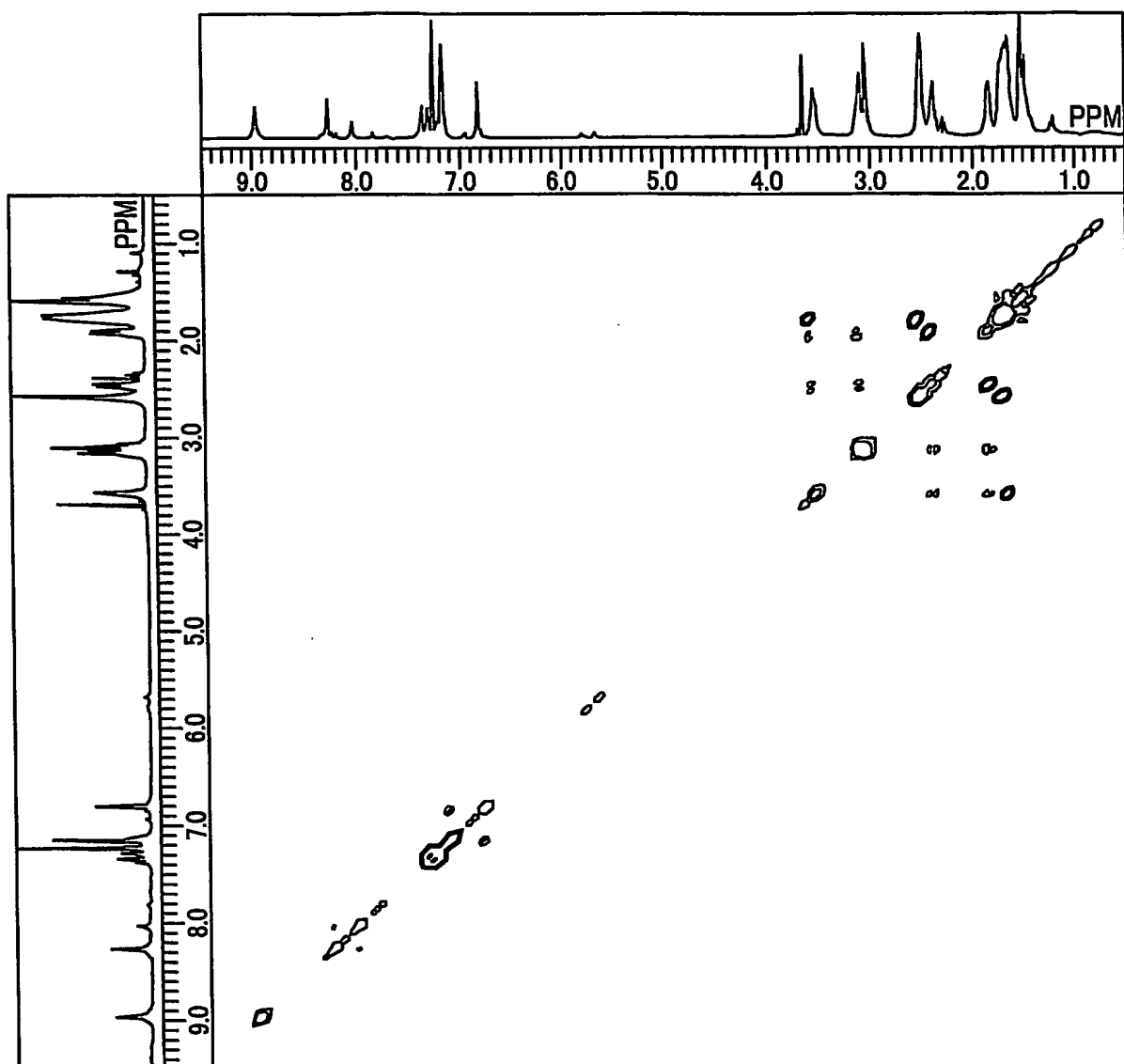


FIG.5

8/12

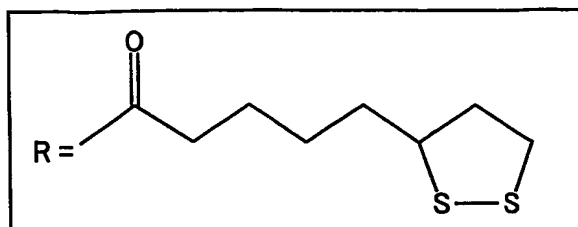
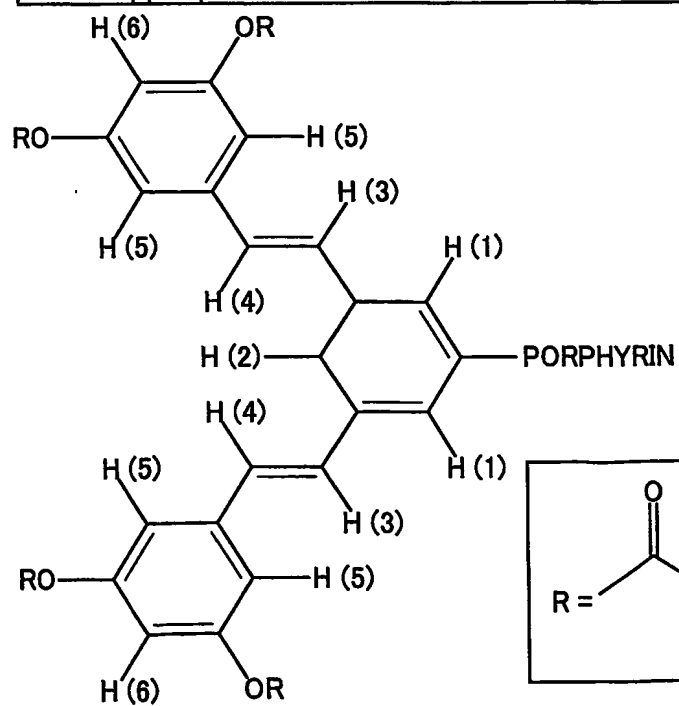
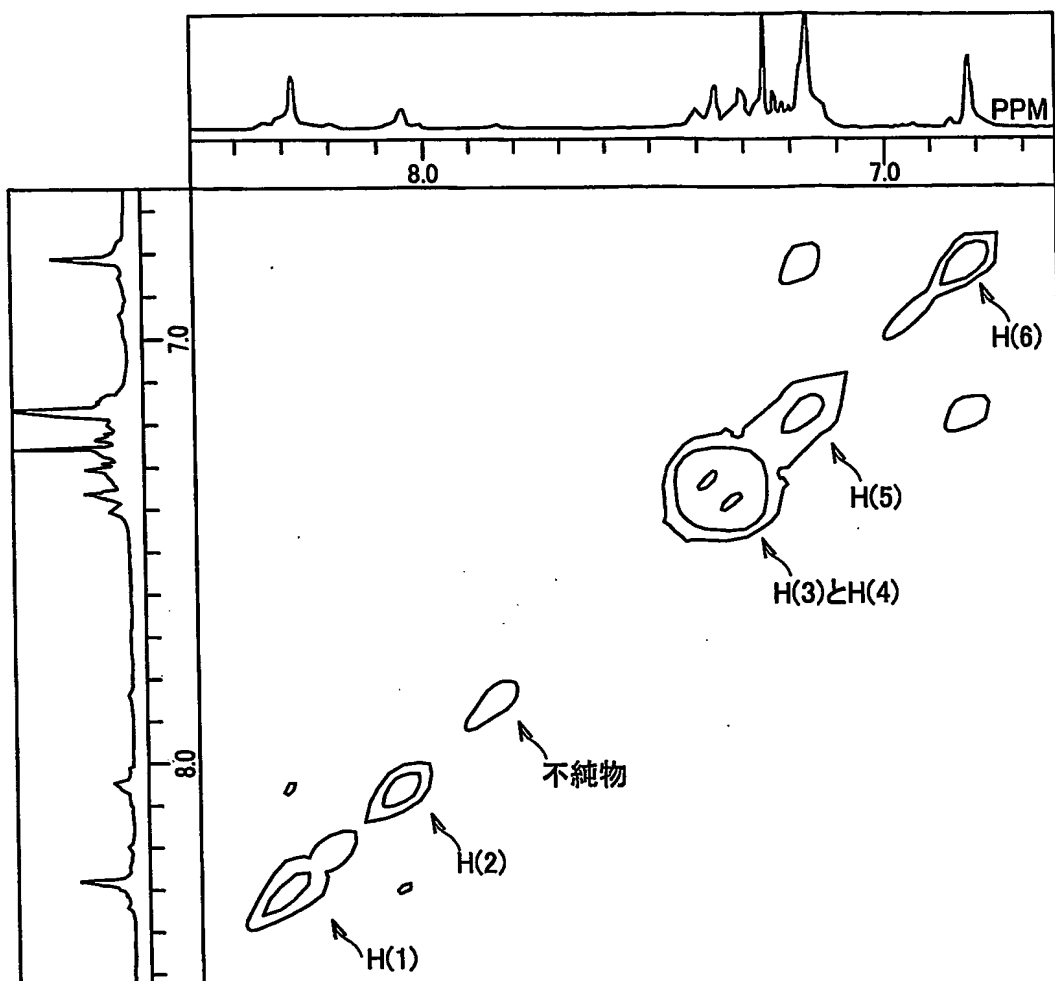


FIG.6

9/12

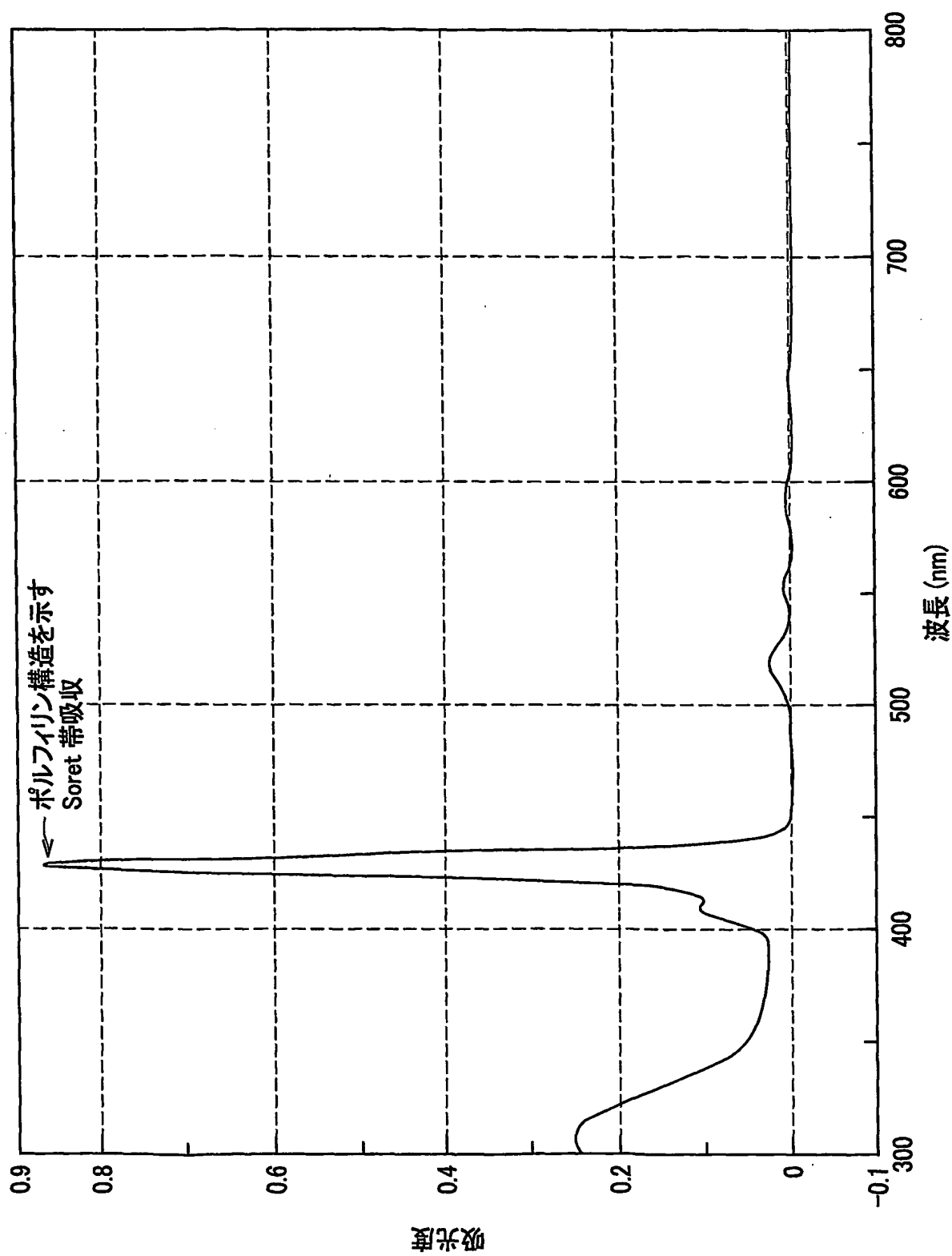


FIG.7

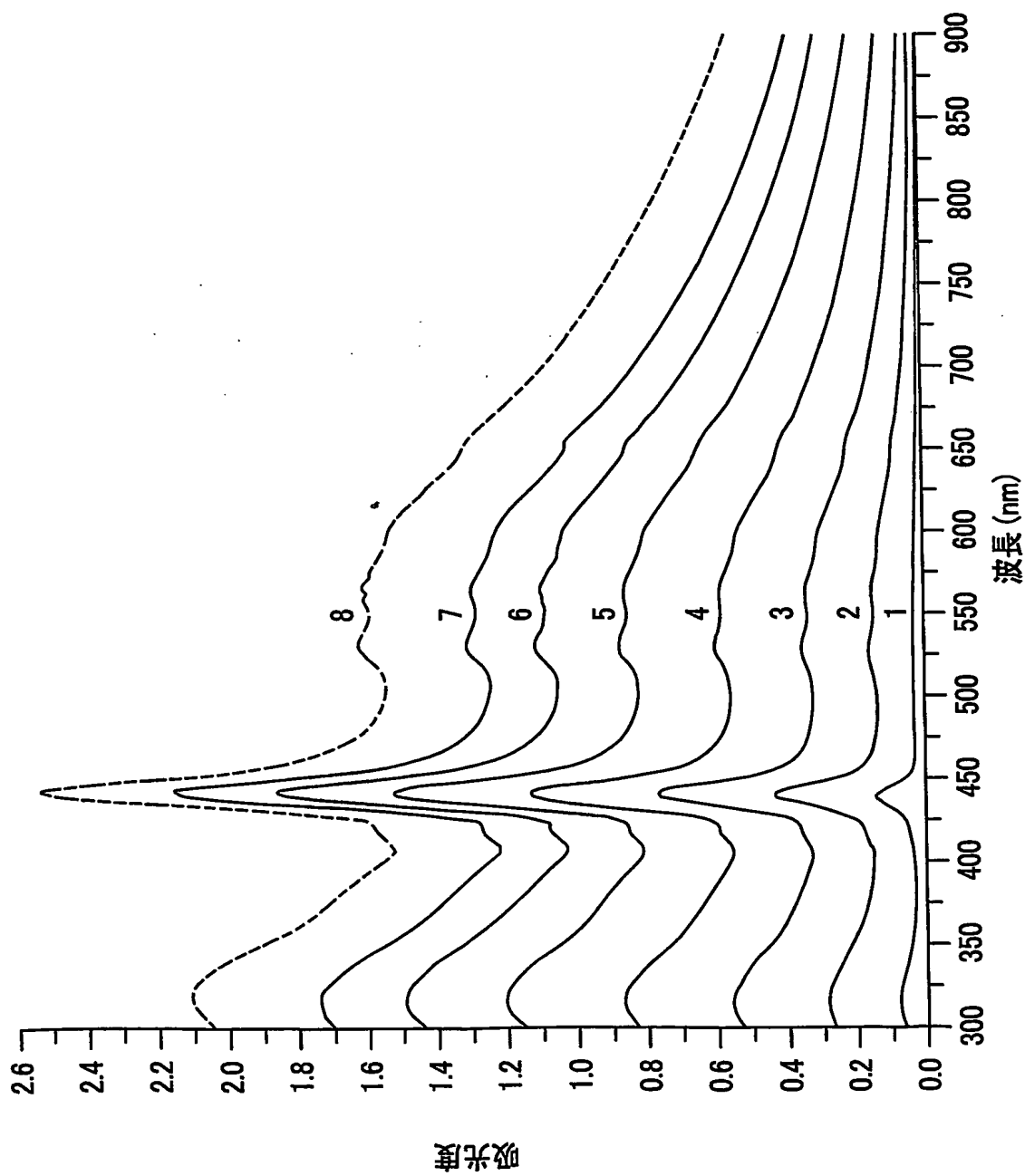
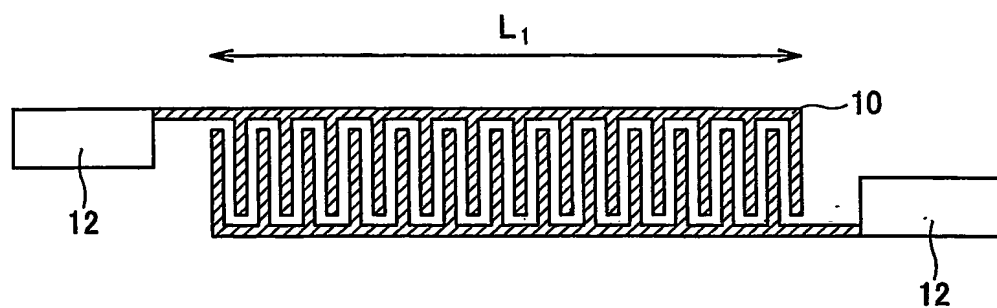
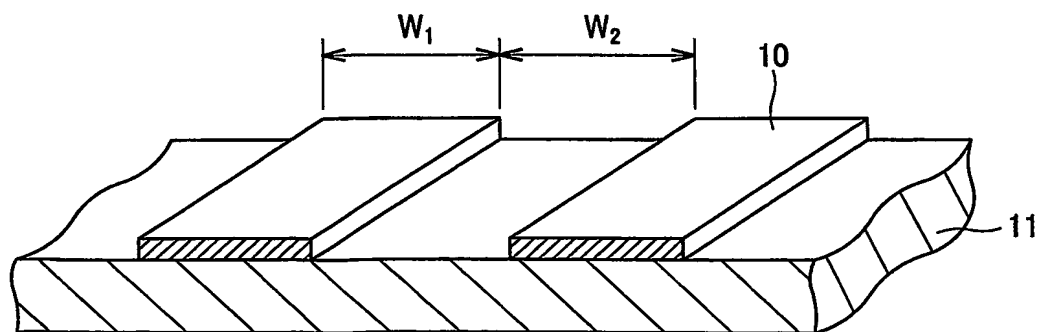


FIG.8

11/12



**FIG.9A**



**FIG.9B**

12/12

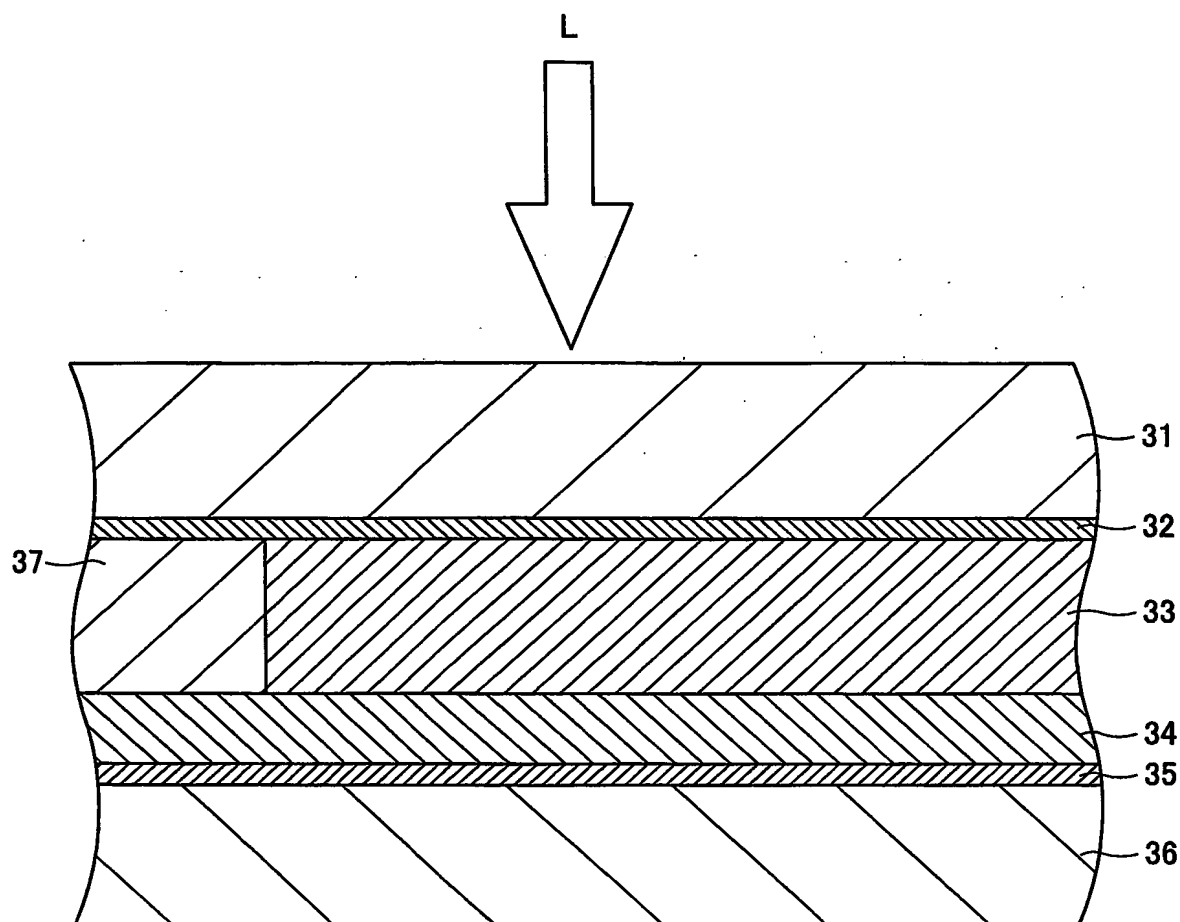


FIG.10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11741

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/08, H01L31/042, H01M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/04-31/09, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T. Tasaki et al., CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, Vol.81, No.1, page 389, (20020311), "Preparation and photoelectrochemical properties of electrodes modified with alternately assembled porphyrin derivative-gold nano particles"	1-34
X	M. Lahav et al., J.Am.Chem.Soc., 1999, 121, pages 258 to 259, "Assembly of a Zn(II)-Porphyrin-Bipyridinium Dyad and Au-Nanoparticles Superstructures on Conductive Surfaces"	1-34
P, X	S .Yamada et al., Thin Solid Films 438-439 (2003) 70-74, "Gold nanoparticle-porphyrin self-assembled multistuctures for photoelectric conversion"	1-34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 15 December, 2003 (15.12.03)

Date of mailing of the international search report  
 13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11741

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-237611 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-34
A	JP 2001-320068 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-34
A	JP 11-40871 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 February, 1999 (12.02.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-34
A	JP 2000-336171 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-34
A	N. Krasteva et al., Nano Letters, Vol.2, No.5, (2002), 551-555, "Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications"	1-34

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/08, H01L31/042, H01M14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/04 - 31/09, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	T. Tasaki et al, 日本化学会講演予稿集, Vol.81, No.1, p.389 (20020311), "Preparation and photoelectrochemical properties of electrodes modified with alternately assembled porphyrin derivative-gold nano particles"	1-34
X	M. Lahav et al, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, p.258-259, "Assembly of a Zn(II)-Porphyrin-Bipyridinium Dyad and Au-Nanoparticles Superstructures on Conductive Surfaces"	1-34

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

道祖土 新吾



2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	S. Yamada et al, Thin Solid Films 438-439 (2003) 70-74, "Gold nanoparticle-porphyrin self-assembled multisttructures for photoelectric conversion"	1-34
A	J P 2002-237611 A (日立マクセル株式会社) 2002.08.23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-34
A	J P 2001-320068 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.11.16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-34
A	J P 11-40871 A (三菱化学株式会社) 1999.02.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-34
A	J P 2000-336171 A (三菱化学株式会社) 2000.12.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-34
A	N. Krasteva et al, Nano Letters vol.2, No.5 (2002) 551-555 "Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications"	1-34